



(1)

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 195 48 351 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
**H 01 G 4/12**  
H 01 G 4/33  
C 04 B 35/499  
C 04 B 35/472

(21) Aktenzeichen: 195 48 351.0  
(22) Anmeldetag: 22. 12. 95  
(23) Offenlegungstag: 27. 6. 96

DE 195 48 351 A 1

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)  
23.12.94 KR 36443/94

(72) Erfinder:  
Kim, Yoon Ho, Seoul, KR; Kim, Hyo Tae, Seoul, KR

(71) Anmelder:  
Korea Institute of Science and Technology,  
Seoul/Soul, KR

(74) Vertreter:  
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,  
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 81679  
München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt.

- (54) Bei niedriger Temperatur sinterfähige dielektrische Zusammensetzung mit hoher Dielektrizitätskonstante, mehrschichtiger keramischer Kondensator unter Verwendung derselben, und Herstellungsverfahren dafür
- (57) Eine bei niedriger Temperatur sinterbare dielektrische Zusammensetzung mit einer hohen Dielektrizitätskonstante wird offenbart, wobei x = 2-4 Mol-%, y = 0,5-3,0 Mol-%, und z = 3-5 Mol-% in [95PMN-PT]-x(PbO)-y(CaO)-z(CuO).

DE 195 48 351 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine bei niedriger Temperatur sinterfähige dielektrische Zusammensetzung mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, einen mehrschichtigen keramischen Kondensator unter Verwendung derselben, und ein Herstellungsverfahren dafür, und spezieller eine dielektrische Zusammensetzung, die eine hohe Dielektrizitätskonstante, Anti-Reduktionscharakteristiken und eine Sinterfähigkeit bei niedriger Temperatur aufweist, einen mehrschichtigen keramischen Kondensator, der eine innere Kupferelektrode aufweist, unter Verwendung der Zusammensetzung, und ein Herstellungsverfahren dafür.

Verbunden mit der Integration von elektronischen Komponenten und Schaltkreisen von hohen Frequenzen mit hoher Dichte wurde kürzlich erforderlich, daß Kondensatoren eine größere Kapazität aufweisen und in der Größe miniaturisierter sind. Dies erhöht die Nachfrage nach mehrschichtigen keramischen Kondensatoren (die nachstehend bezeichnet werden als multi-layered ceramic capacitors, MLC). Die miniaturisierten Ausmaße und die höhere Dichte der MLC macht es erforderlich, daß ihr dielektrischer Film dünner ist und stärker gestapelt, und daß er eine höhere Dielektrizitätskonstante hat. Entsprechend müssen die Vorspannungs- und Signalspannungscharakteristiken des dielektrischen Materials verbessert werden gegenüber der Verschlechterung der dielektrischen Charakteristiken, die verursacht wird durch Verwendung einer kostengünstigen inneren Elektrode und einer Dünnfilmkonstruktion.

Es ist demgemäß eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Herstellungskosten eines mehrschichtigen MLC mit hoher Kapazität zu vermindern, und seine dielektrischen Charakteristiken zu verbessern unter Verwendung einer kostengünstigen inneren Elektrode und einer keramischen dielektrischen Zusammensetzung mit einer hohen Dielektrizitätskonstante.

Um die Aufgabe der vorliegenden Erfindung zu lösen, wird eine bei niedriger Temperatur sinterfähige dielektrische Zusammensetzung bereitgestellt mit hoher Dielektrizitätskonstante und Antireduktionscharakteristiken, und ein Verfahren zur Herstellung eines MLC mit einer inneren Kupferelektrode unter Verwendung der Zusammensetzung.

Fig. 1 ist eine Querschnittsansicht eines mehrschichtigen keramischen Kondensators der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 zeigt die Temperaturprofile während des Ausbrennens eines organischen Bindemittels und des Vorsinterns gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 3 zeigt eine Veranschaulichung einer Probekörperbeladung während des Sinterns gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 4 ist ein Blockdiagramm eines Reduktionsatmosphären-Befeuerungssystems gemäß der vorliegenden Erfindung; und

Fig. 5 zeigt Befeuerungstemperaturprofile gemäß der vorliegenden Erfindung.

Nachstehend werden bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben in bezug auf die beigefügten Zeichnungen, aber die vorliegende Erfindung ist nicht darauf beschränkt.

Im allgemeinen müssen zur Verwendung eines Basismetalls, wie Ni oder Cu als eine innere Elektrode eines MLC solche Basismetalle unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck gesintert werden, d. h. einer Reduktionsatmosphäre zur Verhinderung der Oxidation während des Befeuerns. Cu hat einen Schmelzpunkt von 1.083°C, somit muß die Sintertemperatur um mindestens 50°C unterhalb dieses Punktes liegen, sofern Cu verwendet wird zur Herstellung der inneren Elektrode. Wenn Kupfer als innere Elektrode verwendet wird, liegt die dielektrische Keramik in einer Reduktionsatmosphäre vor, wobei der Sauerstoffpartialdruck  $10^{-3}$  Pa bei 900°C beträgt. Der Grund, warum Kupfer ausgewählt wird als Material für die innere Elektrode, liegt darin, daß es einen höheren Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck hat als Basismetalle wie Ni, Fe und Co, und daß somit ein geringerer Reduktionseffekt auf das dielektrische Material auftritt.

Für den Sauerstoffpartialdruckgrenzwert, bei dem das dielektrische Material reduziert wird, sollte ein Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck berücksichtigt werden, bei dem von den Elementen, die das dielektrische Material bilden, ein am leichtesten zu reduzierendes Element eine niedrigere Valenz von einer höheren Valenz hat. Für ein MLC unter Verwendung von Kupfer als innerer Elektrode und in Anbetracht der Antireduktionscharakteristiken des Dielektriums darf das dielektrische Material nicht reduziert werden, bis ein Sauerstoffpartialdruck erreicht ist, der niedriger ist als der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von Kupfer, unterhalb der Sintertemperatur, und muß ebenfalls eine hohe Widerstandsfähigkeit aufweisen.

J. Kato berichtet, daß im Fall einer PMN-PT-PNW-Zusammensetzung überschüssige A-Stellen oder Eintragen von Erdalkalimetall zu Antireduktionscharakteristiken führt. Für überschüssige A-Stellen wird Pb im Überschuß eingetragen, oder Pb durch Ca ersetzt. Es ist bekannt, daß Ca ersetzt werden kann durch Ba oder Sr, um die gleichen Effekte zu erreichen.

In der vorliegenden Erfindung werden sowohl Überschuß-A-Stellen als auch Eintrag von Erdalkalimetall verwendet, um zu garantieren, daß die auf Pb basierende dielektrische Zusammensetzung Antireduktionscharakteristiken aufweist. Speziell werden als Reduktions-widerstandsfähiges Mittel PbO mit mehr als 2 mol% und CaO mit 0,5—3,0 mol% eingetragen in die hauptsächliche PMN-PT-Zusammensetzung für ihre Reduktionswiderstandsfähigkeit. Darüber hinaus wird als Sinterhilfsmittel und als Inhibitor der Pyrochlorphasenbildung CuO eingetragen zur Bildung einer flüssigen Phase aufgrund des eutektischen Punktes von PbO-CaO-CuO, zur Erniedrigung der Sintertemperatur und zum Unterdrücken der Bildung einer Pyrochlorphase zur Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante. Ein Verfahren zur Herstellung der dielektrischen keramischen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird nachstehend beschrieben.

Als Ausgangsmaterialien werden die Reagenzien PbO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> und CuO verwendet. Wird CaO in sehr kleinen Mengen eingetragen, so wird CaCO<sub>3</sub> verwendet für den Zweck des gleichförmigen Vermischens.

Zunächst werden die Ausgangsmaterialien naß gemischt für eine Stunde in einer Zentrifugen-Planeten-Mühle

mit einer Zirkondioxidkugel und Büchse (Gefäß), nachdem sie in ein Pulver überführt wurden und für 12 Stunden bei 120°C getrocknet und gewogen wurden. MgO und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden vermischt und calciniert bei 1.100–1.200°C zur Bildung eines Columbitvorläufers (MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Dieser Vorläufer wird umgesetzt mit PbO bei 900°C für zwei Stunden, wobei Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (nachstehend als PMN bezeichnet) gebildet wird. PbTiO<sub>3</sub> wird hergestellt durch Vermischen von PbO und TiO<sub>2</sub> im Verhältnis 1 : 1 und Calcinieren des Gemisches bei 800°C für zwei Stunden. Gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt die Heizrate der Befeuerung 300°C/h.

Die zwei vorstehend beschriebenen Hauptzusammensetzungen werden gemischt in einem Verhältnis von PMN : PT = 95 : 5 und getrocknet, während 2–4 mol% PbO, 0,5–3 mol% CaO und 3–5 mol% CuO eingetragen werden. Das resultierende Gemisch wird für zwei Stunden bei 750–850°C calciniert. Das calcinierte Pulver wird sodann pulverisiert und für zwei Stunden getrocknet. Dann werden 2 Gew.-% PVA-Bindemittel eingetragen, und scheibenförmige Probekörper von 10 mm Durchmesser und 1,2 mm Dicke werden gebildet. Diese Probekörper werden gesintert bei 810–1.100°C in Luft, und sodann für eine Stunde bei 800°C gesintert, wobei der Sauerstoffpartialdruck P<sub>O<sub>2</sub></sub> 10<sup>-11</sup> atm beträgt, in einer Reduktionsatmosphäre als ein Abkühlungsverfahren. Ag-Teig (Paste) wird auf beide Seiten der Probekörper geschichtet, und dann für 10 Minuten bei 600°C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre befeuert zur Bildung von Elektroden.

Die vervollständigten Probekörper werden vermessen unter Verwendung eines LCR-Meters und eines Hochwiderstandsmeßgeräts nach Ladung für eine Minute, unter den Bedingungen einer Kapazität von 1 kHz, einem Verlustfaktor von 1 V<sub>rms</sub> bei Normaltemperatur (20°C) und einem Isolationswiderstand von 50 V<sub>DC</sub>. Die nachstehende Tabelle 1 zeigt Beispiele dieser Zusammensetzungen und deren dielektrische Eigenschaften.

Tabelle 1

Dielektrische Eigenschaften von [95 PMN-5PT]-x(PbO)-y(CaO)-z(CuO)-Zusammensetzung

	Additive (mol%)			Sinter-temperatur (°C)	dielektrische Eigenschaften		
	x(PbO)	y(CaO)	z(CuO)		Dielektrizitätskonstante	dielektrischer Verlust (%)	Isolationswiderstand (ohm·cm)
1	0	0	0	1100	16500	2,4	9X10 <sup>3</sup>
2	2,0	0,5	0	1000	13100	1,4	8X10 <sup>10</sup>
*3	2,0	0,5	3,0	900	14700	1,5	1X10 <sup>11</sup>
*4	2,0	0,5	5,0	900	14200	1,8	9X10 <sup>10</sup>
5	2,0	1,0	0	950	11800	1,0	4X10 <sup>11</sup>
*6	2,0	1,0	3,0	875	13500	1,2	1X10 <sup>11</sup>
*7	2,0	1,0	5,0	875	16100	1,6	9X10 <sup>10</sup>
8	2,0	3,0	0	950	8000	0,6	2X10 <sup>12</sup>
9	2,0	3,0	3,0	845	11300	0,8	6X10 <sup>11</sup>
10	2,0	3,0	5,0	845	12600	1,3	8X10 <sup>10</sup>
*11	4,0	0,5	0	950	12800	1,2	6X10 <sup>11</sup>
*12	4,0	0,5	3,0	845	15400	1,5	8X10 <sup>10</sup>
13	4,0	0,5	5,0	845	14700	1,6	8X10 <sup>10</sup>
14	4,0	1,0	0	950	10900	0,7	8X10 <sup>11</sup>
*15	4,0	1,0	3,0	810	13200	1,2	2X10 <sup>11</sup>
*16	4,0	1,0	5,0	810	12700	1,4	9X10 <sup>10</sup>
17	4,0	3,0	0	900	7700	0,5	1X10 <sup>12</sup>
18	4,0	3,0	3,0	810	10600	0,9	4X10 <sup>11</sup>
19	4,0	3,0	5,0	810	9800	1,1	3X10 <sup>11</sup>

\*zeigt den Umfang der Ansprüche der vorliegenden Erfindung an.

Wie in Tabelle 1 dargestellt, wird festgestellt, daß Antireduktionscharakteristiken von mehr als 10<sup>10</sup> ohm·cm beim Isolationswiderstand nur erhalten werden können durch Zugabe von 0,5 Gew.-% CaO. Werden jedoch 1,0 Gew.-% CaO zugegeben, so wird die Dielektrizitätskonstante vermindert, die Antireduktionscharakteristiken werden erhöht und die Sintertemperatur wird vermindert. Dabei wird die Sintertemperatur auf 810°C vermindert durch Eintragen von PbO und CuO. In dem Fall, daß eine große Menge (mehr als 3 mol%) davon eingetragen wird, wird festgestellt, daß die Dielektrizitätskonstante und der Isolationswiderstand geringfügig vermindert werden.

Ein MLC unter Verwendung einer dielektrischen keramischen Zusammensetzung wird nachstehend beschrieben.

Mit Bezug auf Fig. 2 umfaßt ein MLC der vorliegenden Erfindung eine dielektrische Schicht 1, eine innere

Elektrode 2, und eine äußere Elektrode 3. Für die dielektrische Schicht 1 wird eine Zusammensetzung [95PMN-5PT]4(PbO)-0,5(CaO)-3(CuO) ausgewählt aus Zusammensetzungen, die exzellente dielektrische Charakteristiken der vorstehend beschriebenen Antireduktionszusammensetzung aufweisen. Das Mischverfahren für die Zusammensetzung ist genauso wie vorstehend beschrieben.

5 Das gemischte Pulver wird für zwei Stunden in ein feines Pulver von unterhalb 1 µm durchschnittlicher Teilchendurchmesser pulverisiert. Eine Aufschlämmung wird hergestellt zum Bandgießen des feinen Pulvers als einen dicken Film für MLC. Das Zusammensetzungsvorhältnis der Aufschlämmung ist dielektrisches Pulver : Bindemittellösung = 64,0 : 36,0.

10 Die Bindemittellösung ist eine aus der Polyvinylbutyralgruppe und als Lösungsmittelmedium wird ein Lösungsmittelsystem verwendet, in dem Toluol und Ethanol gemischt sind in einem Verhältnis von 15 Gew.-% : 85 Gew.-%. Hier wird als Weichmacher Di-n-butylphthalat mit etwa 0,2 Gew.-% eingetragen. Das Volumenverhältnis des dielektrischen Pulvers der Aufschlämmung beträgt etwa 55 Vol-%. Die Aufschlämmung wird verwendet, um eine 30 µm dicke Schicht auf einem PE-Film zu erzeugen nach dem Abstreichen des Verfahrens.

15 15 Als Ausgangsmaterial für die Paste zur Herstellung der inneren Kupferelektrode 2 wird CuO-Pulver von 1 µm Durchmesser verwendet. Für die äußere Elektrode 3 wird CuO-Pulver in Form von groben Teilchen mit Durchmessern von 3–5 µm verwendet. Als organische Bindemittellösung wird Vehikel #424 (Electro-Science Lab., U.S.A.) verwendet. Das Zusammensetzungsvorhältnis der CuO-Paste für die innere Elektrode beträgt CuO-Pulver : Bindemittellösung = 67,0 : 33,0. Hierbei wird die endgültige Viskosität der Paste eingestellt mit Terpentinöl.

20 20 Die innere Elektrode 2 wird gedrückt unter Verwendung eines MLC-Musters für 1206 Größe (ELA STD Größe; l = 0,12 inch, b = 0,06 inch), was eine Standardgröße ist, mit einem korrosionsbeständigen 400-Mash-Sieb. Die gedrückte Folie (Blatt) wird für vier Stunden bei 80°C getrocknet und dann gestapelt, um sechs aktive dielektrische Schichten zu bilden. Das Ergebnis wird isostatisch gepreßt unter einem Druck von 4.000 psi, und in 25 Chips (Stückchen) geschnitten mit einer automatischen Würfelschneidersäge. Diese nicht gesinterten Chips-formlinge werden in einen Ofen gegeben, um das organische Bindemittel daraus auszubrennen. Das Ausbrennen des organischen Bindemittels und die Vorsintertemperaturen sind in Fig. 2 erläutert.

25 25 Die vorliegende Erfindung ist charakterisiert dadurch, daß sie ein Vorsinterverfahren aufweist während des Befeuerens. Mit einem solchen Vorsintern haben die nicht gesinterten Chips zunächst adäquate mechanische Stärke, um ein Kantenrundungs- oder "Harperizing"-Verfahren durchzuführen, um die für die äußeren Elektroden verwendete CuO-Paste anzuheften vor dem Hauptsintern. Zweitens verhindert das Vorsintern die Beschädigung oder Bildung feiner Risse aufgrund externer Einwirkungen (Schläge). Drittens können die Kohlenstoffreste des organischen Bindemittels oder von CaCO<sub>3</sub> so vollständig wie möglich entfernt werden, was verhindert, daß der Isolationswiderstand vermindert wird aufgrund von Reduktionssintern.

30 30 Während des Kantenrundens der Chips vor dem Sintern kann die Produktivität drastisch verbessert werden, da die Rundungszeit vermindert werden kann auf 10–20 Minuten im Gegensatz zu den gewöhnlich erforderlichen 2–6 Stunden, da die vorgesinterte Keramik eine geringe Festigkeit aufweist. Zusätzlich werden die Chips poliert in einem weichen Zustand, wobei das mögliche Abschneiden der Kanten nahezu verhindert wird, im Vergleich zu konventionellen Verfahren, bei denen das Polieren an den gehärteten Chips durchgeführt wird nach dem Sintern, wodurch die Chipausbeute erhöht wird.

35 35 Die vorgesinterten Chips mit den polierten Kanten werden mit Ultraschall gewaschen, und CuO-Paste wird an sie angeheftet, um die äußere Elektrode 3 zu bilden. Diese CuO-Paste für die äußere Elektrode ist so strukturiert, daß sie leicht porös ist, um die Spannung auf den keramischen Hauptkörper während des Sinterns zu minimieren. Zum Anheften an den keramischen Hauptkörper wird CuO-Pulver von 3–5 µm verwendet, was größer ist als die CuO-Paste für die inneren Elektroden. Eine geringe Menge (2,5 Gew.-%) dielektrisches Pulver wird eingetragen, um die dielektrische Keramik während des Sinterns anzupassen. Das Zusammensetzungsvorhältnis der CuO-Paste für die äußere Elektrode der vorliegenden Erfindung ist CuO-Pulver : Bindemittellösung : dielektrisches Pulver = 72,0 : 25,5 : 2,5.

40 40 In den CuO-Pastezusammensetzungen für die inneren und äußeren Elektroden der vorliegenden Erfindung kann das CuO-Pulver genügend gesintert werden durch einen reaktiven Sintermechanismus, im gewünschten Bereich der Sintertemperatur gemäß der vorliegenden Erfindung. Aus diesem Grund sind Additive wie Glasfritten zur Unterstützung des Sinterverfahrens nicht erforderlich.

45 45 Die vorgesinterten Chips, bei denen die äußere Elektrode daran angeheftet ist, werden in einem Ofen unter Reduktionsatmosphäre gesintert. Die Anordnungsstruktur der Probekörper ist wie in Fig. 3 gezeigt. Diese Probekörper werden in einem Molliteinsatzbehälter gefäßt unter Anwendung eines Calcinierungspulvers, das die gleiche Zusammensetzung aufweist wie der Probekörper.

50 50 Mit Bezug auf Fig. 4 steuert ein Reduktionsbefeuerungsofensystem der vorliegenden Erfindung den Sauerstoffpartialdruck bei 800°C. Diese Steuerungstemperatur wurde bestimmt mit einem stabilisierten Zirkondioxid-Sauerstoffsensor, in den 6 mol% Yttriumoxid eingetragen wurden unter Verwendung eines miniaturisierten Zellofens, und es wurde bestimmt, daß eine Temperatur von 800°C eine optimale Steuerfähigkeit erlaubt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Hauptzusammensetzung der vorliegenden Erfindung PbO ist, und somit die Funktion des Sensors verschlechtert wird aufgrund der Reaktion der an den Sauerstoffsensor gehefteten Pt-Elektrode mit der geringen Menge an Sauerstoff PbO, die während des Sinterns verdampft, um eine präzise Steuerung des Sauerstoffpartialdrucks unmöglich zu machen. Somit trägt die Sauerstoffpartialdrucksteuerung der vorliegenden Erfindung zur Verlängerung der Lebensdauer des Sauerstoffsensors bei.

55 55 Das gemischte Gas im miniaturisierten Zellofen wird dem Hauptbefeuerungsofen zugeführt. In der vorliegenden Erfindung ist das gemischte Gas, das verwendet wird zur Steuerung des Sauerstoffpartialdrucks H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Hier ist Ni-Chromdraht um die Verbindungsgase gewunden, um die Temperatur davon oberhalb 100°C zu

halten, um zu verhindern, daß die Sauerstoffpartialdruckveränderung aufgrund der Kondensation an den Röhren, die verursacht wird durch Abkühlen, wenn das gemischte Gas zur Steuerung des Sauerstoffpartialdrucks in den Ofen geführt wird. Ein Sinterverfahren, das gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, ist in Fig. 5 gezeigt.

Die nachstehende Tabelle 2 zeigt die dielektrischen Charakteristiken der MLC-Probekörper, die eine innere Elektrode aus Kupfer aufweisen, gesintert mit dem Befeuerungsverfahren der vorliegenden Erfindung.

Tabelle 2

## Dielektrische Eigenschaften von MLC mit innerer Kupferelektrode

Bei-spiel	Additive (mol%)			Sinter-temperatur (°C)	dielektrische Eigenschaften		
	x(PbO)	y(CaO)	z(CuO)		Dielektrizitätskonstante	dielektrischer Verlust (%)	Isolationswiderstand (ohm·cm)
1	2,0	0,5	3,0	900	13500	2,6	7X10 <sup>9</sup>
2	2,0	0,5	5,0	900	12900	3,1	2X10 <sup>9</sup>
3	2,0	1,0	3,0	875	13600	2,8	1X10 <sup>10</sup>
4	2,0	1,0	5,0	875	14200	2,9	8X10 <sup>9</sup>
5	4,0	0,5	3,0	845	13400	3,3	6X10 <sup>9</sup>
6	4,0	0,5	5,0	845	15200	2,7	8X10 <sup>9</sup>
7	4,0	1,0	3,0	810	13800	2,2	4X10 <sup>9</sup>
8	4,0	1,0	5,0	810	12100	2,4	1X10 <sup>10</sup>

Wie in Tabelle 2 gezeigt, wird festgestellt, daß die dielektrischen Eigenschaften der Reduktions-gesinterten MLC niedriger sind als diese von den Einzel-Plattenscheiben-Kondensatoren von Tabelle 1. Dies beruht darauf, daß in die dielektrische Schicht im Imprägnierungstemperaturbereich difundiertes CuO teilweise reduziert wird während der Reduktion, wodurch der gesamte dielektrische Isolationswiderstand vermindert wird. Deshalb wird gemäß der vorliegenden Erfindung nach der Reduktion der inneren Elektrode reoxidiert für zwei Stunden bei etwa 400°C, was eine niedrige Temperatur ist für das Abkühlen, um die Isolationscharakteristiken zu verbessern. Die dielektrischen Eigenschaften der MLC mit innerer Kupferelektrode, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt sind, wird in der nachstehenden Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

## Dielektrische Eigenschaften von reoxidierten MLC mit innerer Kupferelektrode

Bei-spiel	Additive (mol%)			Sinter-temperatur (°C)	dielektrische Eigenschaften		
	x(PbO)	y(CaO)	z(CuO)		Dielektrizitätskonstante	dielektrischer Verlust (%)	Isolationswiderstand (ohm·cm)
1	2,0	0,5	3,0	900	12400	1,9	3X10 <sup>10</sup>
2	2,0	0,5	5,0	900	12000	2,9	1X10 <sup>10</sup>
3	2,0	1,0	3,0	875	13100	2,2	4X10 <sup>11</sup>
4	2,0	1,0	5,0	875	15200	2,2	2X10 <sup>11</sup>
5	4,0	0,5	3,0	845	12900	1,7	8X10 <sup>10</sup>
6	4,0	0,5	5,0	845	14500	2,0	8X10 <sup>10</sup>
7	4,0	1,0	3,0	810	13300	1,8	5X10 <sup>11</sup>
8	4,0	1,0	5,0	810	12200	1,9	2X10 <sup>11</sup>

Wie vorstehend beschrieben, bestehen die Charakteristiken der vorliegenden Erfindung zunächst darin, das Durchführen des Sinters bei einer niedrigen Temperatur von bis zu 810°C zu ermöglichen, zweitens in einer Dielektrizitätskonstante von mehr als 12.000, einem dielektrischen Verlust von weniger als 3% und einem Isolationswiderstand von 10<sup>9</sup> ohm cm, drittens der Verwendung von Kupfer, einem kostengünstigen Basismetall

als Material für die inneren und äußeren Elektroden, um somit das simultane Befeuerung bei einer Reduktionsatmosphäre zusammen mit der dielektrischen Zusammensetzung zu ermöglichen, und viertens, den Isolationswiderstand zu erhöhen durch Reoxidation während des Abkühlprozesses des Reduktionsatmosphärenbefeuерungsverfahrens.

5

## Patentansprüche

1. Bei niedriger Temperatur sinterbare dielektrische Zusammensetzung [95PMN-5PT]-x(PbO)-y(CaO)-z(CuO) mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, wobei  $x = 2-4 \text{ mol\%}$ ,  $y = 0,5-3,0 \text{ mol\%}$ , und  $z = 3-5 \text{ mol\%}$ .
2. Mehrschichtiger keramischer Kondensator mit einer dielektrischen Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 und inneren und äußeren Elektroden aus CuO.
3. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen keramischen Kondensators, umfassend die Schritte:  
Bildung einer Aufschlämmung, um damit feines Pulver der dielektrischen keramischen Zusammensetzung bandzugießen;  
Bildung der Aufschlämmung in einer Blattform (Schichtform) und Drucken eines Musters einer inneren Kupferelektrode;  
Trocknen, Stapeln, Komprimieren und Schneiden des bedruckten Blattes, um dadurch Chips herzustellen;  
Ausbrennen von organischem Bindemittel aus nicht gesinterten Chips, um somit eine Vorsinterung durchzuführen;  
Abrunden der Kanten der Chips vor dem Sintern;  
Bilden von äußeren Kupferelektroden auf den kantengerundeten vorgesinterten Chips;  
Laden der Chips in einen Reduktionsofen und Sintern der Chips darin; und  
Durchführen einer Reoxidation während eines Kühlens der Feuerung.
4. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen keramischen Kondensators nach Anspruch 3, wobei das Zusammensetzungsverhältnis der Aufschlämmung dielektrisches Pulver : Bindemittellösung = 64,0 : 36,0 beträgt in dem Schritt der Bildung einer Aufschlämmung zum Bandgießen.
5. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen keramischen Kondensators nach Anspruch 3, wobei das Zusammensetzungsverhältnis der Kupferpaste für die innere Elektrode CuO-Pulver : Bindemittellösung = 67,0 : 33,0 beträgt beim Schritt des Druckens des Musters der inneren Kupferelektrode.
6. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen keramischen Kondensators nach Anspruch 3, wobei das Zusammensetzungsverhältnis der Kupferpaste für die äußere Elektrode CuO-Pulver Bindemittellösung : dielektrisches Pulver = 72,0 : 25,0 : 2,5 im Schritt der Bildung der äußeren Kupferelektrode beträgt.

35

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

FIG. 1

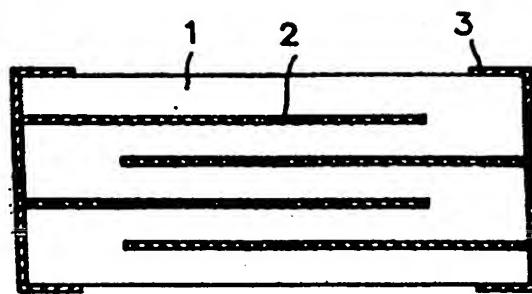


FIG. 2

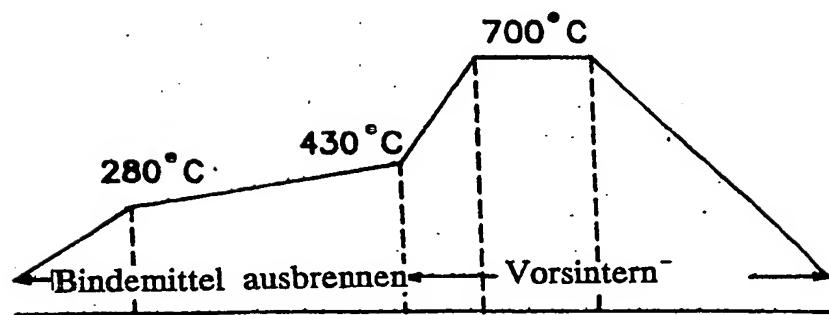


FIG. 3

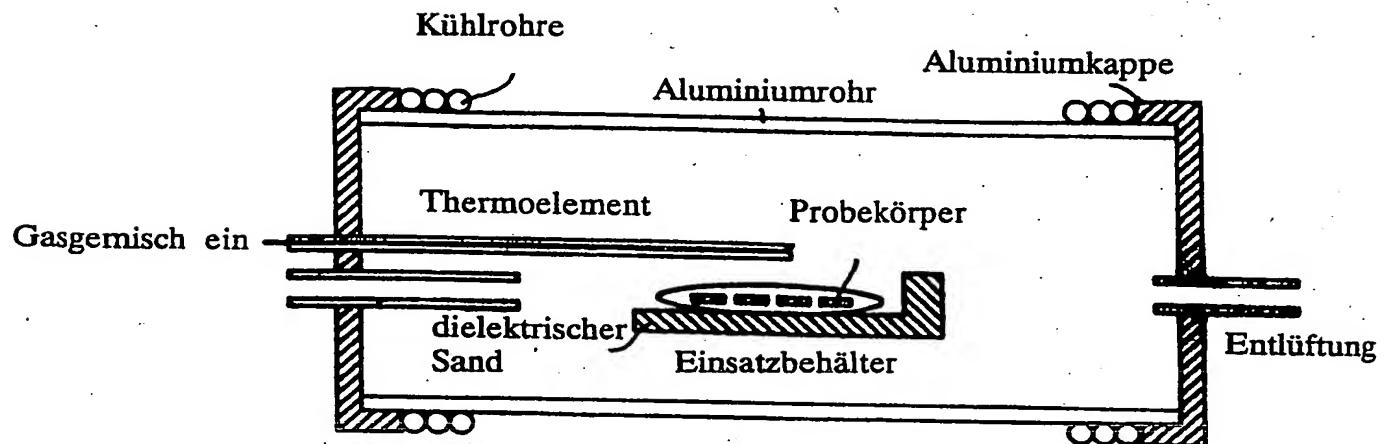


FIG. 4

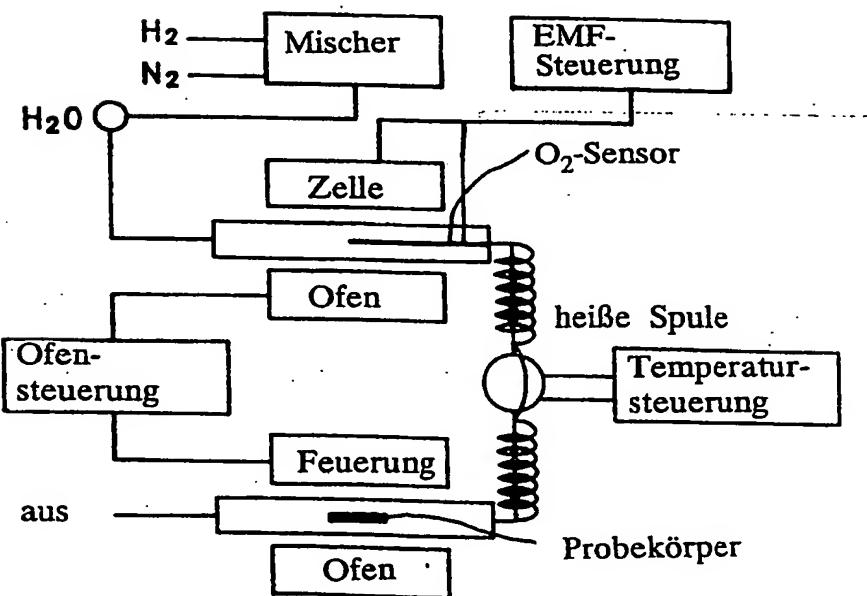


FIG. 5

